

Process for pickling alloy steels, copper, alloys of non-ferrous heavy metals, titanium, zirconium, tantalum and the like by means of nitric acid baths

Publication number: FR2562097

Publication date: 1985-10-04

Inventor: KREPLER ALBERT; LEHMANN UDO

Applicant: ANDRITZ AG MASCHF (AT)

Classification:

- international: C23G1/02; C23G1/08; C23G1/02; C23G1/08; (IPC1-7):
C23G1/02; C23G1/08; C23G1/10

- European: C23G1/02; C23G1/08E

Application number: FR19840004837 19840328

Priority number(s): FR19840004837 19840328

Report a data error here

Abstract of FR2562097

Process for pickling alloy steels, copper, alloys of non-ferrous heavy metals, special alloys, titanium, zirconium, tantalum and the like by means of nitric acid baths which can also contain other acids, for example hydrofluoric acid, baths to which urea or an aqueous solution of urea has been added, characterised in that the addition of urea is directly metered by an NO_x detector working continuously in the conduit through which the gases escape and by a controller, for example a PID controller, the addition being controlled to the minimum desired concentration of NO_x in the gases which escape.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 562 097

②1 N° d'enregistrement national :

84 04837

⑤1 Int Cl^a : C 23 G 1/02, 1/08, 1/10.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 mars 1984.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : MASCHINENFABRIK AN-
DRITZ AKTIENGESELLSCHAFT, société de droit autri-
chien. — AT.

⑦2 Inventeur(s) : Albert Krepler et Udo Lehmann.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Madeuf.

⑤4 Procédé pour le décapage d'aciers alliés, de cuivre, d'alliages de métaux lourds non-ferreux, de titane, de zirconium, de tantale, etc. au moyen de bains d'acide nitrique.

⑤7 Procédé pour le décapage d'aciers alliés, de cuivre, d'al-
liages de métaux lourds non-ferreux, d'alliages spéciaux, de
titane, de zirconium, de tantale, etc. au moyen de bains d'acide
nitrique qui peuvent également contenir d'autres acides, par
exemple de l'acide fluorhydrique, bains additionnés d'urée ou
d'une solution aqueuse d'urée, caractérisé en ce que l'apport
d'urée est directement dosé par un détecteur de NO, travail-
lant en continu dans le conduit par lequel les gaz s'échappent
et par un régulateur, par exemple un régulateur PID, apport
réglé à la concentration minimale désirée de NO, dans les gaz
qui s'échappent.

FR 2 562 097 - A1

La présente invention est relative à un procédé pour le décapage d'aciers alliés de cuivre, d'alliages de métaux lourds non-ferreux, d'alliages spéciaux, de titane, de zirconium, de tantale, etc. au moyen de bains d'acide nitrique qui peuvent également contenir d'autres acides, par exemple de l'acide fluorhydrique.

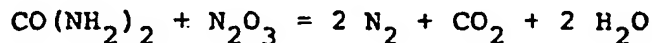
La pollution de l'environnement par les oxydes nitriques qui s'échappent sans contrôle particulier dans l'atmosphère, dégagés lors du décapage d'aciers alliés de cuivre, d'alliages de métaux lourds non-ferreux, d'alliages spéciaux, de titane, de zirconium, de tantale, etc. dans des acides nitriques en solution aqueuses ou des mélanges de solutions aqueuses d'acides contenant de l'acide nitrique, reste un vieux problème qui actuellement n'a pas encore été résolu de manière satisfaisante. La présente invention concerne un procédé selon lequel les quantités de NO_x alors produites ne sont pas comme usuellement séparées des gaz qui s'échappent après le décapage, mais dont la formation est déjà diminuée à une fraction lors du décapage des métaux cités dans des solutions aqueuses d'acide nitrique.

A cette fin, il a déjà été proposé d'ajouter du peroxyde d'hydrogène aux bains de décapage; il s'est cependant avéré qu'une partie si importante de cette substance coûteuse est décomposée par d'autres réactions que celles recherchées de sorte que le procédé est trop onéreux.

Aussi l'addition d'urée a déjà été retenue pour le décapage de certains aciers à alliage. Sans tenir compte du fait que, selon l'état de la technique, cet additif est proposé à une autre fin que celle de l'objet de la présente invention, notamment pour améliorer les qualités de décapage et pour réduire le temps de décapage, cet état de la technique ne présente aucun enseignement pour doser l'additif d'urée en tant que fonction de la concentration NO_x et encore moins en ce qui concerne un dosage surveillé de l'additif.

Il s'est avéré maintenant qu'un apport régulier d'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sous forme solide ou de solution aqueuse plus pratique, par exemple en tant que solution à 50 %, montre de façon beaucoup plus économique l'effet souhaité.

- 5 Au total, la réaction principale ayant ainsi lieu peut s'exprimer par la formule suivante :



- 10 Ainsi, le procédé selon l'invention pour le décapage d'aciers alliés de cuivre, d'alliages de métaux lourds non-ferreux, d'alliages spéciaux, de titane, de zirconium, de tantale, etc. au moyen de bains d'acide nitrique qui peuvent également contenir d'autres acides,
15 par exemple de l'acide fluorhydrique, bains additionnés d'urée ou d'une solution aqueuse d'urée est caractérisé en ce que l'apport d'urée est directement dosé par un détecteur de NO_x travaillant en continu dans le conduit par lequel les gaz s'échappent et par un régulateur, par
20 exemple un régulateur P.I.D., apport réglé à la concentration minimale désirée de NO_x dans les gaz qui s'échappent.

- Il est évident qu'avec une seule molécule d'urée par unité de N_2O_3 on n'obtient pas satisfaction, ainsi, par
25 exemple, avec une molécule de NO et une molécule de NO_2 dont la formation est empêchée car d'autres réactions secondaires ont lieu. Suivant le type du métal décapé, des températures de décapage, etc., l'excès nécessaire est différent. Cependant, il s'est avéré que 130 à 160 % de la
30 valeur théorique suffisent dans la plupart des cas et pourtant le développement de NO_x peut être diminué à un quart, parfois à 20 % de la quantité autrement développée.

- Etant donné qu'en présence de conditions de décapage identiques, une causalité existe entre la concentration de NO_x et l'addition d'urée, il s'est avéré très efficace d'utiliser l'analyse continue du NO_x des gaz qui
35

s'échappent par un régulateur P.I.D. (proportionnel intégral différentiel) pour doser la quantité d'urée. Bien entendu, il faut veiller en raison de la solubilité limitée de l'urée dans les solutions nitriques qu'une saturation d'urée soit élevée, c'est-à-dire que le seuil de solubilité du nitrate d'urée ne soit pas dépassé. Ceci est cependant toujours possible comme cela est apparu lors du réglage des systèmes de dosage.

Une forme de réalisation de l'objet de l'invention est illustrée à l'aide de l'exemple suivant.

Exemple : un traitement de recuit et de décapage d'une bande d'acier alliée laminée à chaud est inévitable pour produire des feuillets laminés à froid. Le décapage est effectué sur une ligne de traitement continue. A cette fin, un mélange d'acide d'environ 15 % en poids d' HNO_3 et d'environ 2,5 % en poids d' HF est préparé pour l'austénité et pour la ferrite, un mélange d'acide d'environ 15 % en poids d' HNO_3 et d'environ 0,5 % en poids d' HF .

Afin d'empêcher que les vapeurs d'acide s'échappent dans la pièce, les bains de décapage sont recouverts et les vapeurs sont aspirées. Les gaz qui s'échappent sont conduits par un absorbeur à gaz et une cheminée dans l'atmosphère.

Afin de diminuer la pollution de l'environnement par les émissions de NO_x , de l'urée est ajoutée de manière appropriée dans la cuve de décapage. Il s'est avéré que, lors du décapage d'austénité, la teneur en NO_x des vapeurs aspirées a pu être réduite de 1200 ppm de NO_x par l'addition d'urée de 300 à 100 ppm de NO_x . Lors du décapage de ferrite, la teneur en NO_x des vapeurs aspirées a pu être réduite de 3000 ppm de NO_x de 150 à 100 ppm NO_x grâce à l'addition d'urée.

REVENDICATION

Procédé pour le décapage d'aciers alliés, de cuivre, d'alliages de métaux lourds non-ferreux, d'alliages spéciaux, de titane, de zirconium, de tantale, etc. au moyen de bains d'acide nitrique qui peuvent également contenir d'autres acides, par exemple, de l'acide fluorhydrique, bains additionnés d'urée ou d'une solution aqueuse d'urée, caractérisé en ce que l'apport d'urée est directement dosé par un détecteur de NO_x travaillant en continu dans le conduit par lequel les gaz s'échappent et par un régulateur, par exemple un régulateur P.I.D., apport réglé à la concentration minimale désirée de NO_x dans les gaz qui s'échappent.